

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-063137

(43)Date of publication of application : 16.04.1982

(51)Int.Cl.

B01J 31/22
// C07F 13/00
C07F 15/00
H01M 4/90

(21)Application number : 55-139056

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1980

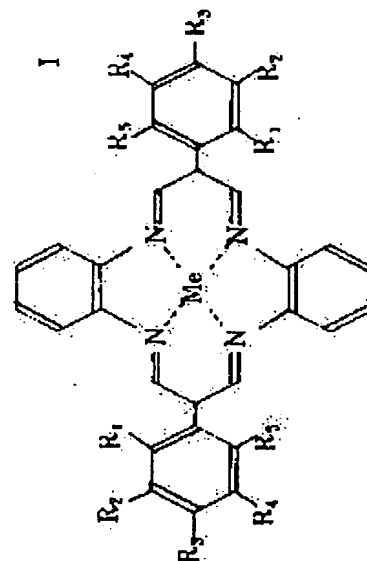
(72)Inventor : SUGA NOBUHIKO
AKASHI HIROYASU

(54) CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst which lowers reduction overvoltage of oxygen other than platinum and is of a long life by using the metal complex having specific structure as a catalyst for oxygen reduction.

CONSTITUTION: The metal complex of a compound having the structure of the general formulal(where R1W5 may be either the same or different, H, F, alkyl R3 groups of 1W22 carbon number, central Me is Co, Fe, Ni or Mn) is used as the catalyst for oxygen reduction used for cathodes electrodes, etc. This catalyst lowers the reduction overvoltage of oxygen execept platinum, is long in life and is of high activity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

5/9

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭57—63137

⑯ Int. Cl.³
B 01 J 31/22
// C 07 F 13/00
15/00
H 01 M 4/90

識別記号

庁内整理番号
7059—4G
7311—4H
7311—4H
7268—5H

⑰ 公開 昭和57年(1982)4月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑱ 酸素還元用触媒

⑲ 特 願 昭55—139056

⑳ 出 願 昭55(1980)10月4日

㉑ 発 明 者 菅伸彦
富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

㉒ 発 明 者 明石景泰

富士市鮫島2番地の1旭化成工業株式会社内

㉓ 出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉔ 代 理 人 弁理士 星野透

明 細 書

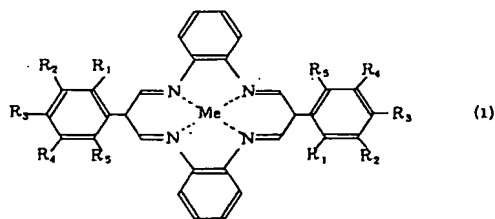
1. 発明の名称

酸素還元用触媒

2. 特許請求の範囲

(1). 下記的一般式(1)に示す構造を有する化合物の金属錯体からなることを特徴とする酸素還元触媒。

記



但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は同一でも異なつていてもよく、水素、弗素、塩素、臭素、炭素数1～22のアルキル基、炭素数1～22のアルコキシ基、炭素数6～28のアリル基(aryl)、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、又は炭素数1～6のアルキル基を有するカルボキシアルキル基

を示す。中心金属 Me はコバルト、鉄、ニッケル、又はマンガンを示す。

(2). 金属錯体の中心金属が、コバルトである特許請求の範囲第1項記載の酸素還元触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有用な酸素還元触媒に関し、更に詳しくは、カソード電極用酸素還元触媒に関する。その目的とするところは、白金以外で酸素の還元過電圧を低くし、かつ寿命の長い触媒を提供することにある。

従来、酸素還元触媒として種々のものが公知である。これら酸素還元触媒の性能を評価する方法の一つとして、カソード電極として用いる方法がある。この方法は、アノード電極の燃料として、水素、メタン、メタノール、ギ酸、ヒドラジン等を用い、カソード電極側に酸素又は空気を用いて組み立てる燃料電池等の電気化学的装置のカソード電極用としての評価法であり、この評価法は燃料電池用カソード電極の実用評価と一致するものである。

FP05-0240-

00W0-TD

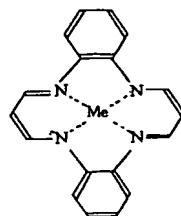
05.10.18

SEARCH REPORT

白金は優れた性能の酸素還元触媒として既によく知られたものであるが、燃料電池を実用化するとき、そのコストと資源的制約が問題点となる。そのため、白金に代わる酸素還元電位の低い高活性な触媒の開発が望まれ、多くの物質が電極用触媒として評価されてきたが、未だに高い特性を有する触媒は発見されていない。

近年、エイチ・アルト (H. Alt) らによるジャーナル・オブ・エレクトロアナリタイク・ケミストリー第3/巻/9頁 (1971)；エイチ・バンドナー (H. Bindner) らによるジャーナル・オブ・キャタリシス第28巻8頁 (1973)；西独特開第2046354号；エフ・ベック (F. Beck) らによるサイト・シユリフト・フュ・ナチュアホルシユング第28a巻1009頁 (1973) などに、ホルファイリン、フタロシアニン、テトラアザアヌレン等の金属錯体が、酸素還元触媒として高い活性があることが示されており、特にこれらの中でテトラアザアヌレンの金属錯体 (次の式(2)に示す構造を有し、Me-TAA と略記する。Meは金属である。) は、活

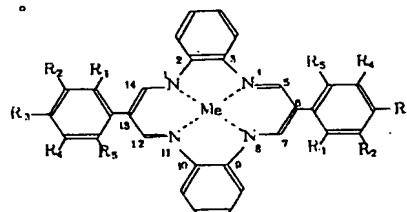
性が特に優れていることが報告されているが、いずれも触媒寿命が短いという欠点があつた。



(2)

そこで、本発明者らは、新たに Me-TAA の誘導体についての探索を行ない、より寿命が長く活性も高い触媒の開発を進め、本発明に至つた。

本発明で用いる金属錯体の分子構造を式(1)に示す。



(1)

(Me は、Co、Fe、Ni 又は Mn を表す。)

式(1)で示される化合物の一般名は、6,13-ジアリル-1,8-ジヒドロ-ジベンゾ[b, i] [1, 4, 8, 11] テトラアザシクロテトラデシンの金属錯体であり、6位と13位の二つのアリル基が水系であるものがテトラアザアヌレン (略して TAA) であるところから、略して、Me-6,13-ジアリル-TAA、もしくは Me-6,13-ビスアリル-TAA と呼ばれる。本発明でも以下この略称を用いる。なお、上記金属錯体の R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ は同一でも異なつていてもよく、水系、F、Cl、Br、炭素数1~22のアルキル基、炭素数1~22のアルコキシ基、炭素数6~28のアリル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、炭素数が1~6のアルキル基を有するカルボキシアリル基などが活性を示す。このうち、水系、F、Cl、Br、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フェニル基などが、特に高い活性を示した。

中心金属は、コバルト、鉄、ニッケル、マンガンにおいて高い活性と長い触媒寿命を示す。なか

でもコバルトが活性、寿命の双方において最も優れた特性を示した。

上記金属錯体の合成法は、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ が水系であるものと、R₁、R₂、R₄、R₅ が水系で、R₃ がメチル基であるものについては、ワイ・ニシグ (Y. Nishida) らによるブリテン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティー・オブ・ジャパン第50巻2485頁 (1977) に報告されており、他の誘導体も同様の方法によつて合成することができる。

次に、本発明で用いるジアリル-TAA の金属錯体の代表例を示す。なお、金属はコバルト、鉄、ニッケル、マンガンのいずれでもよいが、単に Me として記載する。

- (1) Me-6,13-ビス(パラ-フル-フェニル)-TAA
- (2) Mn-6,13-ビス(ハラ-フル-フェニル)-TAA
- (3) Me-6,13-ビス(パラ-メチル-フェニル)-TAA
- (4) Me-6,13-ビス(パラ-ブチル-フェニル)-TAA
- (5) Me-6,13-ビス(パラ-メトキシ-フェニル)-TAA
- (6) Me-6,13-ビス(パラ-ブトキシ-フェニル)-TAA
- (7) Me-6,13-ビス(パラ-フェニル-フェニル)-TAA

- (R) Me - 6,13-ビス(メタ-フル-フェニル)-TAA
 (9) Me - 6,13-ビス(メタ-クロル-フェニル)-TAA
 (10) Me - 6,13-ビス(メタ-メチル-フェニル)-TAA
 (11) Me - 6,13-ビス(メタ-ブチル-フェニル)-TAA
 (12) Me - 6,13-ビス(メタ-メトキシ-フェニル)-TAA
 (13) Me - 6,13-ビス(オルト-フル-フェニル)-TAA
 (14) Me - 6,13-ビス(オルト-クロル-フェニル)-TAA
 (15) Me - 6,13-ビス(オルト-メトキシ-フェニル)-TAA
 (16) Me - 6,13-ビス(パラ-シアノ-フェニル)-TAA
 (17) Me - 6,13-ビス(パラ-ニトロ-フェニル)-TAA
 (18) Me - 6,13-ビス(パラ-アミノ-フェニル)-TAA
 (19) Me - 6,13-ビス(パラ-カルボキシ-フェニル)-TAA
 (20) Me - 6,13-ビス(パラ-カルボキシメチル-フェニル)-TAA
 (21) Me - 6,13-ジフェニル-TAA
 (22) Me - 6,13-ビス(ペンタフル-フェニル)-TAA
 (23) Me - 6,13-ビス(ペンタクロル-フェニル)-TAA
 (24) Me - 6,13-ビス(ペンタメチル-フェニル)-TAA

上記化合物の内、(1) ~ (2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(21)、(22)、(23)、(24)が高い活性を示し、その内でも(21)、(22)、(23)が、特に高い活性を示した。

ようにバインダーを使用することができ、混合粉末を加圧プレスすることにより電極とすることができる。バインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリ四フッ化エチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等が使用できる。このようにバインダーを用いて得られた電極は、更にアルゴン、又は窒素雰囲気中で熱処理することにより、電極としての活性が向上する。

触媒の混合量は、電極材料粉末の0.001重量%から10重量%までが好ましい。少なすぎると触媒活性が十分発揮されなく、又多すぎると電流が流れにくくなる。

電極は、室温から180℃まで好ましく使用できる。

電極触媒としての活性の測定は、下記の3種類の方法で行なつた。

測定法1) ポテンシオスタット計を用いたサイクリック・ボルタモグラムの測定法。

触媒800mgを1ℓのジクロルメタン又はテトラヒドロフランに溶解したものの中に、電極を鍍

電極触媒として使用する時に用いる電解液は、酸性では例えば硫酸、リン酸等、中性では例えば Na_2SO_4 、 Na_2PO_4 水溶液等、アルカリ性では例えば、 KOH 、 NaOH 等当分野で広く使用されている電解液が使用可能である。

電極材料としては、カーボン、金属、酸化物等が使用できる。酸性電解液を用いる場合にはグラファイト粉末、アセチレン・ブラック、活性炭、チタン、タンタル、モリブデン、タングステン等が好ましく使用できる。アルカリ性電解液を用いる場合には、グラファイト粉末、アセチレン・ブラック、活性炭、ニッケル、鉄、コバルト、ペロブスカイト型複合酸化物等が好ましく使用できる。

触媒の電極への担持法としては、触媒を溶液中に溶かしたものに電極を浸す方法、煮沸による方法、スプレーによる吹きつけ法、刷毛による塗布法、電極材料粉末と触媒を混合して電極を作る方法などが適用できる。

電極材料粉末と触媒を混合して電極を作る方法の場合、普通電極材料粉末から電極を作る場合の

面仕上げたグラツシー・カーボンを約30分間浸して取り出した粉、蒸留水で洗浄し自然乾燥したものを、カソード電極とした。触媒は本条件ではカーボン表面にはば分子層で担持していると考えられる。対極のアノードは白金コイル、参照極はカロメル半電池、電解液は1N硫酸、測定温度は25℃とした。測定はまず高純度酸素ガスを電解液に吹きこんで電位を+850mVから-350mVまで、走査速度25mV/secでスキニングを行なう。活性は電流の立ち上がる電位と電流ピークの電位がアノード側にシフトすることによって評価する。これを何回も繰り返し行ない、触媒活性の変化を測定する。

測定法2) 測定法1)と同様のサイクリック・ボルタモグラムの測定法により測定条件を同一とし、電解液を1N KOHを用いて行なう。

測定法3) 水素-酸素燃料電池を構成し発生する電流-電位を測定する。

カソード電極は以下の方法で作製した。

アセチレン・ブラック等の炭素粉末10gと炭

触媒 / 0 叩をバインダーであるポリ四フッ化エチレン水懸濁液で攪拌し、これを電子集合体であるチタンメッシュに吹きつける。更にその上から多孔性ポリ四フッ化エチレン膜をのせ、300 kg/cm²の圧力で加圧々着を行なう。これを300～400℃でアルゴン又は窒素雰囲気中で熱処理を行ない、これをカソード電極とした。同様の作製方法で触媒として白金黒を用いてアノード電極を作った。これらの電極を用いて電解液を1N硫酸とし、カソードに酸素を、アノードに水を圧入して電圧600mVにおいて発生する電流を測定した。

以下に本発明の該触媒についての実施例をもつて詳細に説明するが、本発明の該触媒の利用については、実施例に限定されるものではない。

実施例 1

下記の触媒を用いて測定法 1) によつて活性を測定した。

- | | | |
|-------|------------------------------|---|
| 化合物番号 | 名 | 称 |
| (1) | Co - 6, 13-ビス(オルトフロルフェニル)TAA | |
| (2) | Co - 6, 13-ビス(メタフロルフェニル)TAA | |

使用して同様に測定した。

第1回目の測定においては、Co-TAAと同様、全ての化合物は高い活性を示した。この測定を100回繰り返えすと、比較例のCo-TAAの活性はほとんどなくなつたが、残りの本発明の触媒は5000回繰り返えしても、第1回目の測定での活性とはほとんど変化がなかつた。参考のため化合物番号(4)叩及びCo-TAAを用いた場合、ならびに触媒無添加のグラツシーカーボンについての第1回目の測定の電流-電位曲線とを図面に示す。図面中曲線(a)は実施例1の(4)番化合物、曲線(b)は実施例1の(4)番化合物、曲線(c)は比較例Co-TAA、曲線(d)は無添加グラツシーカーボンのものを夫々示す。

実施例 2

実施例1に示した化合物を用いて、測定法2)により活性を測定した。

第1回目の測定では、Co-TAAと同様、全ての化合物が高い活性を示した。5000回繰り返えし測定すると、実施例1の結果と同様にCo-TAAは触媒無添加のものと同じ電流-電位曲線になるが、

- | | |
|------|---------------------------------|
| (3) | Co - 6, 13-ビス(パラフロルフェニル)TAA |
| (4) | Co - 6, 13-ビス(オルトクロルフェニル)TAA |
| (5) | Co - 6, 13-ビス(メタクロルフェニル)TAA |
| (6) | Co - 6, 13-ビス(パラクロルフェニル)TAA |
| (7) | Co - 6, 13-ビス(パラブromフェニル)TAA |
| (8) | Co - 6, 13-ビス(オルトメチルフェニル)TAA |
| (9) | Co - 6, 13-ビス(メタメチルフェニル)TAA |
| (10) | Co - 6, 13-ビス(パラメチルフェニル)TAA |
| (11) | Co - 6, 13-ビス(パラ-n-ブチルフェニル)TAA |
| (12) | Co - 6, 13-ビス(オルトメトキシフェニル)TAA |
| (13) | Co - 6, 13-ビス(メタメトキシフェニル)TAA |
| (14) | Co - 6, 13-ビス(パラメトキシフェニル)TAA |
| (15) | Co - 6, 13-ビス(パラ-n-ブトキシフェニル)TAA |
| (16) | Co - 3, 16-ビス(パラ-フェニル-フェニル)TAA |
| (17) | Co - 3, 16-ジフェニルTAA |
| (18) | Co - 3, 16-ビス(ペンタフロルフェニル)TAA |
| (19) | Co - 3, 16-ビス(ペンタクロルフェニル)TAA |
| (20) | Co - 3, 16-ビス(ペンタメチルフェニル)TAA |
| (0) | Co - TAA |

なお、比較のためにCo-TAA(化合物番号0)を

本発明の触媒は第1回目の測定での電流-電位曲線とはほとんど変化がなく、活性を保持していた。

実施例 3

実施例1に示した化合物を用いて、測定法3)により活性を測定した。結果を第1表に示す。ただし、第1表では化合物番号は実施例1に準じ、活性値は電位600mVにおける発生電流値(単位mA)とした。

第 1 表

化合物番号	活性値(mA)	化合物番号	活性値(mA)
(1)	60	(11)	55
(2)	50	(12)	50
(3)	60	(13)	50
(4)	50	(14)	60
(5)	50	(15)	50
(6)	55	(16)	60
(7)	55	(17)	70
(8)	50	(18)	72
(9)	50	(19)	68
(10)	55	(20)	60

なお、比較のため測定したCo-TAAの初期の発生電流は6.2mAであつた。しかし、1000時間叩の初

定後から活性が低下し、1000 時間 後には活性はほとんどなくなつた。本発明の触媒は 1000 時間の測定後も発生する電流値に著しい変化はなかつた。

実施例 4

下記の触媒を用いて測定法 1) により活性を測定した。

化合物番号	名 称
例 1	Fe - 6, 13-ビス(パラ-メトキシフェニル)TAA
例 2	Ni - 6, 13-ビス(パラ-メトキシフェニル)TAA
例 3	Mn - 6, 13-ビス(パラ-メトキシフェニル)TAA
例 4	Fe - 6, 13-ジフェニルTAA
例 5	Ni - 6, 13-ジフェニルTAA
例 6	Mn - 6, 13-ジフェニルTAA

比較のため、Fe-TAA、Ni-TAA、Mn-TAA についても同様の条件で測定した。

上記例 1~6 の化合物は、中心金属が同一な TAA と比較して、高い活性を示し、かつ寿命の面において優れた結果を示した。

同一配位子における中心金属の活性に対する傾

向は、 $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ の順であつた。

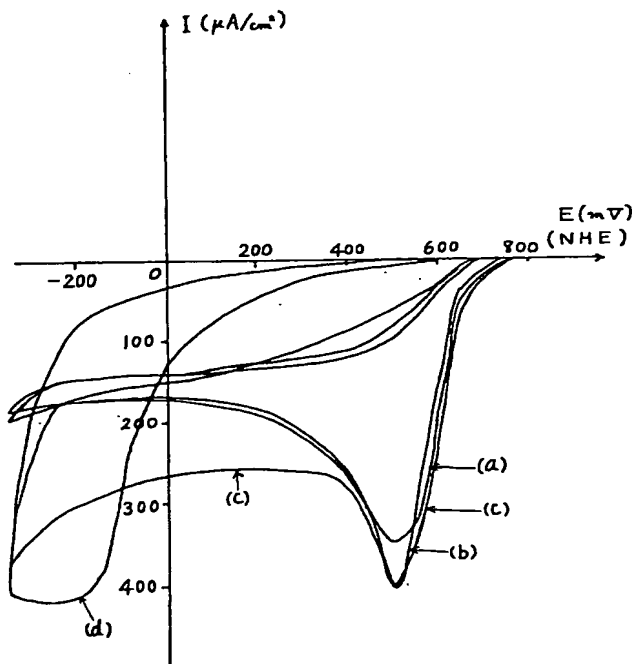
以上の実施例で具体的に説明したように、本発明の触媒は最も活性が優れていると報告されている TAA 触媒と同等の活性を持ち、欠点とされていた寿命を著しく改善したものであり、工業的価値は極めて大きい。

4. 図面の簡単な説明

図面は、測定法 1) による電圧-電流曲線を示すグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 星 野 透



手続補正書 (自発)

昭和 56 年 9 月 11 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和 55 年 特 許 願 第 139056 号

2. 発明の名称 酸素還元用触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ 住所 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(003) 旭化成工業株式会社
フリガナ 氏 名 (名称) 代表取締役社長 宮 崎 雄

4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区四谷 3 丁目 7 番地 かつ新ビル 5 B
郵便番号 160 電話 03-359-8530
氏 名 (7534) 弁理士 星 野 透

5. 補正命令の日付 なし

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補 正 の 対 象

明細書の「特許請求の範囲」の欄
「発明の詳細な説明」の欄

8. 補 正 の 内 容 (別紙のとおり)

651

補 正 の 内 容

明細書の記載を次のとおり補正する。

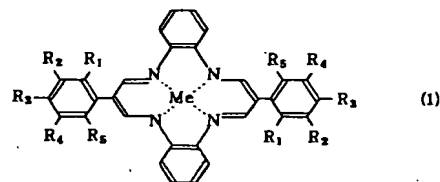
- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 第々頁7行目「式(1)」を「式(8)」と訂正する。
- (3) 第々頁9行(下から2行)構造式の横の「(1)」を「(8)」と訂正する。
- (4) 第5頁1行目「式(1)」を「式(8)」と訂正する。
- (5) 第10頁6行目「カロメル電極」を「標準水素電極」と訂正する。

以 上

特 許 請 求 の 範 囲

- (1) 下記的一般式(1)に示す構造を有する化合物の金属錯体からなることを特徴とする酸素還元触媒。

記



但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は同一でも異なつていてもよく、水素、弗素、塩素、臭素、炭素数1～22のアルキル基、炭素数1～22のアルコキシ基、炭素数6～28のアリル基(aryl)、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、又は炭素数1～6のアルキル基を有するカルボキシアルキル基を示す。中心金属Meはコバルト、鉄、ニッケル、又はマンガンを示す。

- (2) 金属錯体の中心金属が、コバルトである特許請求の範囲第1項記載の酸素還元触媒。